

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-233701

(43)Date of publication of application : 17.09.1990

(51)Int.Cl.

C08B 1/00

C07G 1/00

(21)Application number : 01-055686

(71)Applicant : FUNAOKA MASAMITSU

(22)Date of filing : 08.03.1989

(72)Inventor : FUNAOKA MASAMITSU

(54) SEPARATION OF CARBOHYDRATE AND POLYPHENOL AS COMPONENT FROM LIGNOCELLULOSE-BASED MATERIAL**(57)Abstract:**

PURPOSE: To rapidly and quantitatively separate carbohydrate and polyphenols, being the components of a lignocellulose-based material mentioned below without inactivation of the components at room temperatures by treating the lignocellulose-based material such as wood with a mixture of a concentrated acid and a phenol derivative.

CONSTITUTION: A lignocellulose-based material such as wood, i.e. a complex of carbohydrate and polyphenols is treated with a mixture of a concentrated acid and a phenol derivative such as cresol to separate the components from the above-mentioned material. In addition, the above-mentioned treatment is recommendably carried out specifically by treating the lignocellulose-based material with cresol, sufficiently penetrating cresol into the inside of the above-mentioned material and then adding a concentrated acid thereto while vigorously stirring at room temperatures. After the treatment the reaction mixture is separated into a cresol layer and a water layer by stopping stirring and the polyphenols and carbohydrate are recovered respectively from the former and the latter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-233701

⑤ Int. Cl.³

C 08 B 1/00
C 07 G 1/00

識別記号

庁内整理番号

7330-4C
8318-4H

④ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 リグノセルロース系物質をその構成成分である炭水化物およびポリフェノールに分離する方法

⑰ 特 願 平1-55686

⑱ 出 願 平1(1989)3月8日

⑲ 発 明 者 船 岡 正 光 三重県津市鳥居町191-2

⑳ 出 願 人 船 岡 正 光 三重県津市鳥居町191-2

明 細 書

1. 発明の名称

リグノセルロース系物質をその構成成分である炭水化物およびポリフェノールに分離する方法

2. 特許請求の範囲

1. 濃酸およびクレゾールなどのフェノール誘導体の混合系において、炭水化物およびポリフェノールの複合体である木材などのリグノセルロース系物質を、その構成成分に室温で迅速に分離する方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、炭水化物およびリグニンなどのポリフェノールからなる木材あるいはリグノセルロース系物質を、その構成成分へと室温で迅速かつ定量的に、しかも成分の不活性化を伴うことなく分離する方法に関するものである。

石油依存社会への反省から、近年、化学工業原

料として再生産可能なバイオマスへの関心が高まっている。しかし、リグノセルロース系物質、たとえば木材は、構造および性質の全く異なる炭水化物およびリグニンの複合体であり、構成成分の完全有効利用を達成するためには、まず木材をその構成成分へと分離することが必要となる。この観点から、近年成分分離手法として、オルガノソルブ法、ソルポリシス法あるいは前処理法として爆砕法、オートハイドロリシス法などが提案されている。しかし、これらの方法による成分分離は高エネルギーを要し、しかも分離は完全には進行しない。これは細胞壁中で、炭水化物およびリグニンが分子レベルで複雑に絡み合っていることによる。したがって、完全な成分分離を達成するためには、細胞壁構造を分子レベルで破壊することが必要である。

木材の組織構造を分子レベルで破壊する一つの方法は、濃酸による処理である。例えば濃硫酸処理によって、セルロースは膨潤し、さらに部分的な加水分解および溶解が生じ、結果として細胞壁

構造は破壊される。濃硫酸による木材の加水分解手法は、すでに技術的にほぼ確立されており、さらに本法は成分分離という意味において、完璧かつ安価な方法である。しかし、木材の完全利用を旨とした成分分離手法として、酸加水分解法は、縮合によるリグニンの不活性化という重大な欠点を有する。この種の高縮合リグニンは分子が剛直であるため、通常、構造修飾による活性化あるいはその解重合は困難であり、これが酸加水分解を検討する木材工業がこれまで成立しなかった一つの理由である。

本発明は、濃酸による炭水化物の膨潤にもとづく組織構造の破壊と、フェノール誘導体によるリグニンの溶媒和のコンビネーションにより、従来の酸加水分解処理による木材利用の欠点であるリグニンの不活性化を抑え、リグノセルロース系物質を迅速にその構成成分に分離する手法に関するものである。

濃酸処理過程におけるリグニンの不活性化は、反応系にリグニンに対する媒体がないことに基づ

く。フェノール誘導体、例えばクレゾールはリグニンの良溶媒であり、しかもその反応性はリグニン芳香族のそれに類似している。さらにクレゾールは濃酸と混合しない。

木粉をまずクレゾールで処理し、木粉内部にクレゾールを十分浸透させる。その後、混合物を室温で激しく攪拌しながら、濃酸を加える。濃酸は炭水化物との親和性が高く、セルロースは速やかに膨潤し、これによって組織構造が破壊される。他方クレゾールはリグニンとの親和性が高く、反応系において常にリグニンと共存する。言換えれば、リグニンは常に濃酸と混合しないクレゾールによって取囲まれており、これによって、酸とリグニンの接触は可及的に抑制される。また、処理過程でリグニンは部分的に解重合されるが、その際生成したカルボニウムイオンはクレゾールにより速やかに安定化され、リグニンの自己縮合は抑制される。処理後、攪拌を停止することにより、反応混合物は速やかにクレゾール層と水層に分離する。リグニンはクレゾール層に含まれており、

また炭水化物は水層に存在する。クレゾールを留去することにより、HWL (Milled Wood Lignin) よりも明色で活性なリグニンが得られる。他方、酸溶液中の炭水化物はさらに処理を継続することにより、工業原料として有用な単糖に変換される。

以下本発明の方法を実施例をもって詳細に説明する。

実施例 1

木粉に対し、クレゾール および 72% 硫酸 を 10 および 20 (ml/g) の比率で混合し、室温において攪拌すると、第 1 表に示すように、リグニン収率は処理 20 分ですでに 100% (対リグニン) に達する。しかも分離されたリグニンはきわめて明色かつ活性であり、メタノール、エタノール等種々の溶媒に容易に溶解する。

表
1

72% 硫酸添加率 (ml/g木粉)	クレゾール添加率 (ml/g木粉)	温度 (°C)	時間 (分)	リグニン収率 (%、対木粉)
20	10	25	10	21.32
20	10	25	20	27.98
20	10	25	50	27.05
20	10	25	120	21.88
20	10	25	180	23.99

実施例 2

木粉に対し 72% 硫酸 20 (ml/g)、室温、60 分の条件で、クレゾール添加率を 20 ~ 3 (ml/g) まで変化させた場合 (第 2 表)、クレゾール添加率 5 以上でリグニン収率はほぼ一定である。すなわち、わずかなクレゾールの添加で、リグニンの自己縮合が抑制され、効率よく分離が進行している。

第 2 表

72% 硫酸添加率 (ml/g 木粉)	クレゾール添加率 (ml/g 木粉)	温度 (℃)	時間 (分)	リグニン収率 (%, 対木粉)
20	20	25	60	27.46
20	10	25	60	27.05
20	5	25	60	27.65
20	3	25	60	25.73

実施例 3

木粉に対し、クレゾール 10 (ml/g)、室温、60 分の条件で、72% 硫酸添加率を 2 ~ 20 (ml/g) まで変化させた場合 (第 3 表)、添加率 5 以上でリグニン収率に大差は認められない。すなわち、炭水化物の完全な膨潤および溶解は、迅速分離に必要とされない。

第 3 表

72% 硫酸添加率 (ml/g 木粉)	クレゾール添加率 (ml/g 木粉)	温度 (℃)	時間 (分)	リグニン収率 (%, 対木粉)
20	10	25	60	27.05
10	10	25	60	27.20
5	10	25	60	24.52
2	10	25	60	16.95

実施例 4

本粉に対し、クレゾール および硫酸の配合率それぞれ 10 および 20 (ml/g)、室温、60 分の条件下で、硫酸濃度を 60 ~ 72% に変化させた場合(第 4 表)、濃度 60% では炭水化物の膨潤が不完全であるため、リグニン収率はきわめて低い。65% 硫酸でリグニンの分離は促進されるが、リグニンの分子量はなお高い。72% 硫酸によってリグニン収率はさらに増大し、リグニンの分子量も大幅に低下する。すなわち、迅速分離のためには、炭水化物の膨潤により成分の会合をゆるめること、およびリグニンの部分的解重合の両者が重要である。

第 4 表

硫酸濃度 (%)	硫酸添加率 (ml/g 本粉)	クレゾール添加率 (ml/g 本粉)	温度 (℃)	時間 (分)	リグニン収率 (%, 対本粉)
60	20	10	25	60	7.75
65	20	10	25	60	21.14
72	20	10	25	60	27.05

本法による処理過程で、エーテル結合の解環によりリグニンは解重合され、さらに側鎖活性位置にはクレゾールが導入されるため、分離によりリグニンのフェノール化合物としての反応性は飛躍的に高まる。

本手法によるリグノセルロース物質の成分分離は、濃酸による炭水化物の膨潤に基づく組織構造の破壊を伴うため、本手法はいかなる種類のバイオマスにも適用可能であり、完璧な分離が得られる。

特許出願人 船岡正光